

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: C 07 C 47/52
C 07 C 49/76



(12)

PATENTSCHRIFT A5

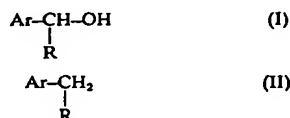
(11)

609 318

- (21) Gesuchsnummer: 1098/77
- (61) Zusatz zu:
- (62) Teilgesuch von:
- (22) Anmeldungsdatum: 28. 01. 1977
- (30) Priorität: Italien, 30. 01. 1976 (19734/76)
- (24) Patent erteilt: } 28. 02. 1979
(45) Patentschrift veröffentlicht: }
- (73) Inhaber: Brichima S.p.A., Milano (Italien)
- (74) Vertreter: Bovard & Cie., Bern
- (72) Erfinder: Paolo Maggioni, Cernusco Montevicchia/Como (Italien)

(54) Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aldehyden und Ketonen

(57) Die Herstellung von aromatischen Aldehyden und Ketonen mit an den aromatischen Ring gebundener Aldehyd- bzw. Ketonfunktion erfolgt durch Oxidation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe oder Alkohole der Formel II oder I, worin Ar Aryl und R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, in Gegenwart von Eisensalzen oder Redoxpaaren von Fe/Cu- oder Ag/Cu-Salzen mittels eines Alkali- oder Ammoniumpersulfats. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung der erwünschten Endprodukte mit äusserst hoher Selektivität, wobei die Bildung von Alkoholen, Carbonsäuren, Dimerisationsprodukten und anderen sekundären Produkten auf ein Minimum herabgesetzt oder vollständig verhindert wird. Die erhaltenen Endprodukte finden in der chemischen Industrie weit verbreitet Verwendung als wichtige Zwischen- und Endprodukte.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aldehyden und Ketonen mit an den aromatischen Ring gebundener Aldehyd- bzw. Ketonfunktion, dadurch gekennzeichnet, dass man eine aromatische Verbindung der Formel



worin Ar Aryl und R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, in Gegenwart von Eisensalzen oder Redoxpaaren von Fe/Cu- oder Ag/Cu-Salzen mittels eines Alkali- oder Ammoniumpersulfats oxidiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung eines aromatischen Aldehyds der Formel ArCHO eine aromatische Verbindung der Formel Ar-CH₂-OH oxidiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung eines aromatischen Ketons der Formel ArCOR, worin R Alkyl oder Aryl bedeutet, eine aromatische Verbindung der Formel I, worin R die angegebene Bedeutung hat, oxidiert.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Persulfat in Form von Pulver oder einer gesättigten wässrigen Lösung einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man allein oder im Gemisch mit wasserlöslichen Kupfersalzen wasserlösliche Eisensalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfat, Nitrat und Acetat, verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Gemisch mit wasserlöslichen Kupfersalzen wasserlösliche Silbersalze, vorzugsweise aus der Gruppe Nitrat, Acetat und Sulfat, verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im Gemisch mit Eisen- oder Silbersalzen wasserlösliche Kupfersalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfat, Nitrat und Acetat, verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Mol der aromatischen Verbindung 1–3 Mol Persulfat einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Eisen- oder Silbersalze in den Redoxpaaren in Konzentrationen von 0,005–10 Mol %, bezogen auf die zu oxidierende aromatische Verbindung, das Kupfersalz dagegen in einem Molverhältnis von Fe:Cu oder Ag:Cu von 0,1–3 einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation in einem inerten Reaktionsmedium aus der Gruppe Wasser, organisches Lösungsmittel und ein Gemisch davon, ausführt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel Methyl- oder Äthylalkohol, Acetonitril, Aceton, Essigsäure, Dimethylformamid oder Acetamid verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation bei einer Temperatur von 10–100° C ausführt.

13. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aldehyden und Ketonen mit an den aromatischen Ring gebundener Aldehyd- bzw. Ketonfunktion, dadurch gekennzeichnet, dass man eine aromatische Verbindung der Formel



worin Ar Aryl und R Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, über die Verbindung der Formel



in Gegenwart von Eisensalzen oder Redoxpaaren von Fe/Cu- oder Ag/Cu-Salzen mittels eines Alkali- oder Ammoniumpersulfats oxidiert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung eines aromatischen Aldehyds der Formel ArCHO eine aromatische Verbindung der Formel ArCH₂ oxidiert.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung eines aromatischen Ketons der Formel ArCOR, worin R Alkyl oder Aryl bedeutet, eine aromatische Verbindung der Formel II, worin R die angegebene Bedeutung hat, oxidiert.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Persulfat in Form von Pulver oder einer gesättigten wässrigen Lösung einsetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man allein oder im Gemisch mit wasserlöslichen Kupfersalzen wasserlösliche Eisensalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfat, Nitrat und Acetat, verwendet.

18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man im Gemisch mit wasserlöslichen Kupfersalzen wasserlösliche Silbersalze, vorzugsweise aus der Gruppe Nitrat, Acetat und Sulfat, verwendet.

19. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man im Gemisch mit Eisen- oder Silbersalzen wasserlösliche Kupfersalze, vorzugsweise aus der Gruppe Sulfat, Nitrat und Acetat, verwendet.

20. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Mol der aromatischen Verbindung 1–3 Mol Persulfat einsetzt.

21. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Eisen- oder Silbersalze in den Redoxpaaren in Konzentrationen von 0,005–10 Mol %, bezogen auf die zu oxidierende aromatische Verbindung, das Kupfersalz dagegen in einem Molverhältnis von Fe:Cu oder Ag:Cu von 0,1–3 einsetzt.

22. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation in einem inerten Reaktionsmedium aus der Gruppe Wasser, organisches Lösungsmittel und ein Gemisch davon, ausführt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel Methyl- oder Äthylalkohol, Acetonitril, Aceton, Essigsäure, Dimethylformamid oder Acetamid verwendet.

24. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation bei einer Temperatur von 10–100° C ausführt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aldehyden und Ketonen mit direkt an den aromatischen Ring gebundener Aldehyd- bzw. Ketonfunktion durch Oxidation der entsprechenden Kohlenwasserstoffe oder Alkohole.

Die vorstehend genannte Klasse von Verbindungen umfasst nennenswerte Produkte, die in der chemischen Industrie weit verbreitet Verwendung finden, beispielsweise p-Anisaldehyd, p-Methoxyacetophenon, Veratraldehyd und dergleichen, die im allgemeinen wichtige Zwischen- oder Endprodukte in verschiedenen Gebieten der sekundären und feinchemischen Industrie darstellen.

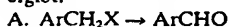
Aufgrund der Wichtigkeit der genannten Produkte wurden für deren Herstellung schon viele Verfahren vorgeschlagen. In

einigen dieser Verfahren werden als Ausgangsmaterialien für besondere spezifische Endprodukte Alkyl- oder Hydroxyalkylbenzole verwendet.

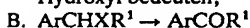
In jedem Fall sind jedoch die bisher bekannten Verfahren nicht allgemein verwendbar oder für die industrielle Verwendung zu kompliziert und teuer.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, wobei man eine aromatische Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder der Formel II nach Anspruch 13 in Gegenwart von Eisensalzen oder Redoxpaaren von Fe/Cu- oder Ag/Cu-Salzen mittels eines Alkali- oder Ammoniumpersulfats oxidiert.

Das erfindungsgemässe Verfahren besteht im wesentlichen aus selektiver Oxidation des an den aromatischen Ring gebundenen C-Atoms, woraus sich bei Einwirkung auf Methyl- oder Hydroxymethylgruppen die Aldehydfunktion und bei Einwirkung auf gegebenenfalls arylsubstituierte sekundäre Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit z. B. 1–6 C-Atomen die Ketonfunktion, entsprechend den nachfolgenden Reaktionsschemata, ergibt:



worin Ar einen aromatischen Rest und X Wasserstoff oder Hydroxyl bedeuten;



worin R^1 Alkyl oder Aryl bedeutet.

In Wirklichkeit haben Eisensalze allein oder in Kombination mit Silbersalzen eine katalytische Wirkung bei der Oxidation mit Persulfat nach dem erfindungsgemässen Verfahren, jedoch ergibt sich für viele Endprodukte nur durch die gemeinsame Verwendung eines Kupfersalzes mit den Eisen- oder Silbersalzen eine maximale Ausbeute von 90–95% oder darüber. Die katalytische Wirkung des Kupfersalzes scheint sich im wesentlichen in der Inhibierung von sekundären Verfahrensstufen, insbesondere Dimerisation, zum Vorteil der primären Oxidationsstufe auszudrücken.

Die meist überraschende Erscheinung des erfindungsgemässen Verfahrens ist die extreme Selektivität, mit welcher die Bildung von Alkoholen, Carbonsäuren, Dimerisationsprodukten und anderen sekundären Produkten auf ein Minimum herabgesetzt oder vollständig verhindert wird.

Das beschriebene Verfahren kann ausgeführt werden durch graduellen Zusatz des Persulfats in Form von Pulver oder einer gesättigten wässrigen Lösung unter heftigem Rühren zu der in einem inerten organischen Lösungsmittel, Wasser oder einem Gemisch davon gelösten aromatischen Verbindung.

Die umfassendsten Bedingungen, welche in bezug auf das Persulfat die besten Ausbeuten ergeben, sind graduelle Zugabe einer wässrigen Lösung von Persulfat unter heftigem Rühren zu einem Gemisch der aromatischen Verbindung und Wasser mit einem geringen Mengenanteil eines organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels.

Besonders geeignete organische Lösungsmittel sind Methyl- und Äthylalkohol, Acetonitril, Aceton, Essigsäure, Dimethylformamid, Acetamid.

Vorzugsweise beträgt der Mengenanteil des organischen Lösungsmittels im Gemisch mit Wasser 2–15 Gew.%, bezogen auf das Wasser.

Wirksame Komponenten für das Katalysatorsystem sind beispielsweise:

a) Alle wasserlöslichen Eisensalze, vorzugsweise die Salze von halogenfreien oder Pseudo-Halogensäuren, wie das Sulfat, Nitrat, Acetat;

b) alle wasserlöslichen Silbersalze, insbesondere das Nitrat, Acetat und Sulfat;

c) alle wasserlöslichen Kupfersalze, vorzugsweise das Sulfat, Nitrat, Acetat.

Vorzugsweise beträgt die Konzentration des Eisen- oder Silbersalzes 0,005–10 Mol%, bezogen auf die zu oxidierende aromatische Verbindung. Das Kupfersalz wird in den Redox-

paaren vorzugsweise in einem Molverhältnis von Fe:Cu oder Ag:Cu von 0,1–3 eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Oxidation bei einer Temperatur von 10–100° C ausgeführt.

Theoretisch werden pro Mol Alkylbenzol 2 Mol Persulfat und pro Mol primärem oder sekundärem α -Arylalkohol 1 Mol Persulfat benötigt. In der Praxis werden pro Mol aromatische Verbindung zweckmässig 1–3 Mol Persulfat eingesetzt.

Die Verwendung eines Unter- oder Überschusses von Persulfat steht im wesentlichen mit zwei Faktoren in Verbindung:

a) dem Preisverhältnis zwischen den beiden Haupt-Ausgangsmaterialien, nämlich dem Persulfat und der aromatischen Verbindung,

b) der Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnung und Rezirkulierung der aromatischen Verbindung im Fall teilweiser Umsetzung.

Im allgemeinen nimmt die Ausbeute der Umsetzung mit ansteigender Umsetzung sowohl in bezug auf das Persulfat wie auch auf die aromatische Verbindung geringfügig ab, so dass es bei leichter Abtrennbarkeit des Überschusses der aromatischen Ausgangsverbindung von Oxidationsprodukt, was in den meisten Fällen durch einfache Destillation erfolgen kann, bevorzugt wird, einen Unterschuss an Persulfat einzusetzen, um Teilumsetzung des Alkylderivats oder des primären oder sekundären α -Arylalkohols von vorzugsweise 30–50% zu erzielen.

Falls jedoch die aromatische Ausgangsverbindung nicht leicht vom Oxidationsprodukt abtrennbar ist, oder wenn nur eines von verschiedenen in einem Gemisch vorhandenen Substraten selektiv oxidiert werden soll, wird vorzugsweise eine stöchiometrische Menge oder ein geringer Überschuss Persulfat eingesetzt, um den grösstmöglichen Anteil des entsprechenden Substrats umzusetzen. Wie bereits erwähnt, weist das erfindungsgemässe Verfahren hohe intra- und intermolekulare Selektivität auf, was beträchtliche praktische Vorteile erbringt.

Es ist somit möglich, eine Methylgruppe mit hoher Umsetzungsrate selektiv zu Aldehyd zu oxidieren, ohne Bildung einer wesentlichen Menge von Carbonsäure, was in der Praxis hinsichtlich der Oxidation von Aldehyden auf beträchtliches Interesse stösst. Es ist auch möglich, in Polyalkylbenzolen eine einzige Alkylgruppe unter Vermeidung der Bildung von komplexen Gemischen von Mono- und Polyoxidationsprodukten selektiv zu oxidieren.

Es ist eine weitere sehr wichtige Erscheinung des erfindungsgemässen Verfahrens, dass dessen hohe intermolekulare Selektivität dafür dienen kann, schwer trennbare Isomergemische zu oxidieren. Dies trifft beispielsweise zu für Gemische von p- und m-Cresol, die als solche und als Methyläther sehr schwer trennbar sind, da sie sehr ähnliche Eigenschaften und nahe beieinanderliegende Siedepunkte aufweisen.

Demzufolge ist der Preis für Gemische von industrieller Abstammung beträchtlich geringer als derjenige von reinen Isomeren und deren Verwendung ist äusserst zweckmässig. Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Oxidation eines Gemischs von Methyläthern von m- und p-Cresol mit einem Gehalt von 30–70% des p-Isomers, erfolgt überraschenderweise selektive Oxidation des p-Isomers, wobei nach Abschluss der Reaktion ein Gemisch von p-Anisaldehyd und Methyläther von m-Cresol anfällt, aus welchem der Aldehyd aufgrund der stark unterschiedlichen Siedepunkte der beiden Produkte leicht gewonnen werden kann.

Es ist eine weitere sehr wichtige Erscheinung des erfindungsgemässen Verfahrens, dass dessen hohe intermolekulare Selektivität dafür dienen kann, schwer trennbare Isomergemische zu oxidieren. Dies trifft beispielsweise zu für Gemische von p- und m-Cresol, die als solche und als Methyläther sehr schwer trennbar sind, da sie sehr ähnliche Eigenschaften und nahe beieinanderliegende Siedepunkte aufweisen.

Demzufolge ist der Preis für Gemische von industrieller Abstammung beträchtlich geringer als derjenige von reinen Isomeren und deren Verwendung ist äusserst zweckmässig.

Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Oxidation eines Gemischs von Methyläthern von m- und p-Cresol mit einem Gehalt von 30–70% des p-Isomers, erfolgt überraschenderweise selektive Oxidation des p-Isomers, wobei nach Abschluss der Reaktion ein Gemisch von p-Anisaldehyd und Methyläther von m-Cresol anfällt, aus welchem der Aldehyd aufgrund der stark unterschiedlichen Siedepunkte der beiden Produkte leicht gewonnen werden kann.

Beispiel 1

In einen 10-Liter-Reaktor werden 502,5 g p-Cresol-methyläther, 1750 ml Wasser, 4,56 g Ferrosulfat-heptahydrat, 8,87 g Cupriacetat und 400 ml Methanol eingefüllt. In das erhaltene Gemisch werden unter Rühren bei 70° C unter Stickstoff 2005 g einer wässrigen Methanollösung, enthaltend 24 Gew.% Natriumpersulfat, eingetropft. Der Abschluss der Reaktion



wird durch Titration bestimmt und ist ungefähr 2 Stunden nach Abschluss der Zugabe vollständig. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt und letztere mit Äthyläther extrahiert. Durch Rektifizierung der vereinigten organischen Phasen werden 34,4 g p-Cresol-methyläther erhalten und rezirkuliert, und es werden mit einer Ausbeute von 87,5 % 454,6 g p-Anisaldehyd erhalten.

Ein ähnlicher Versuch wurde ausgeführt unter Verwendung eines Katalysators auf Basis eines Eisensalzes allein.

In einen 2-Liter-Reaktor wurden 50,25 g p-Cresol-methyläther, 175 ml Wasser, 0,910 g Ferrosulfat-heptahydrat und 40 ml Methanol eingefüllt. In das Gemisch wurden bei 70° C unter Rühren 202 g einer wässrigen Methanollösung von Natriumpersulfat eingetropft. 2 Stunden 30 Minuten nach Abschluss der Zugabe war die Reaktion abgeschlossen. Die organische Phase des Reaktionsgemisches wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Äthyläther extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen wurden 8,1 g p-Cresol-methyläther erhalten und rezirkuliert, und es wurden mit einer Ausbeute von 70 % 32,8 g p-Anisaldehyd erhalten. Es ist ersichtlich, dass mit einem Katalysator auf Basis von Eisensalz allein die Ausbeute beträchtlich geringer ist.

Beispiel 2

In einen 10-Liter-Reaktor wurden 502,7 g p-Cresol-methyläther, 205 ml einer 0,1n wässrigen Lösung von Silbernitrat, 3,63 g Cupriacetat, 1745 ml Wasser und 410 ml Methanol eingefüllt. In das erhaltene Gemisch wurden langsam 1870 g einer wässrigen Methanollösung von Natriumpersulfat eingetropft. 1 Stunde nach Abschluss der Zugabe war die Reaktion vollständig. Durch Extraktion und Destillation, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 25 g p-Cresol-methyläther und mit einer Ausbeute von 90 % 478,57 g p-Anisaldehyd erhalten.

Bei Wiederholung des Versuchs, jedoch ohne Zusatz von Cupriacetat, verschwand der p-Cresol-methyläther vollständig unter Bildung von p-Anisaldehyd mit einer Ausbeute von 40 % und von polymeren Nebenprodukten, die sich als Destillationsrückstand anreicherten. Auch in diesem Fall ist somit der Unterschied zwischen der Verwendung eines Silbersalzes allein und eines Silber- und Kupfersalzgemisches als Katalysator ersichtlich.

Beispiel 3

In einen 2-Liter-Reaktor werden 50,2 g p-Cresol-methyläther, 100 ml Wasser, 0,4588 g Ferrosulfat-heptahydrat, 0,8869 g Cupriacetat und 80 ml Acetonitril eingefüllt. In das erhaltene Gemisch werden bei 70° C unter Rühren und unter Stickstoff 194 g Natriumpersulfat in wässriger Lösung eingetropft. Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wird p-Anisaldehyd mit einer Ausbeute von 75 % abgetrennt.

Beispiel 4

In einen 10-Liter-Reaktor werden 493,2 g p,m-Cresol-methyläther in Form eines Gemisches der m- und p-Isomere mit einem Gehalt von 75 % des p-Isomers, 1700 ml Wasser, 4,5 g Ferrosulfat-heptahydrat, 4,5 g Cupriacetat und 400 ml Methylalkohol eingefüllt. In das erhaltene Gemisch werden bei 70° C unter Rühren und unter Stickstoff 1650 g einer wässrigen Methanollösung von Natriumpersulfat eingetropft. Nach Abschluss der Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und rektifiziert. Es werden mit einer Ausbeute von 84,5 % 348,5 g

p-Anisaldehyd erhalten und 110,6 g m-Cresol-methyläther mit einer Isomereinheit von nicht weniger als 98 %, bestimmt durch Vergleich mittels NMR-Analyse mit dem reinen Isomer.

Beispiel 5

In einen 250-ml-Reaktor werden 7,6 g Toluol, 35 ml Wasser, 0,11 g Ferrosulfat-heptahydrat, 0,072 g Cupriacetat und 8 ml Methanol eingefüllt. Dem erhaltenen Gemisch werden bei 70° C unter Rühren und unter Stickstoff langsam 47,05 g Natriumpersulfat in wässriger Methanollösung zugesetzt. 2 Stunden nach Abschluss der Zugabe wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Äthyläther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden destilliert und ergeben mit einer Ausbeute von 95 % 8,29 g, verglichen mit einem reinen Muster, sehr reinen Benzaldehyd.

Beispiel 6

Beispiel 5 wird mit der Ausnahme wiederholt, dass anstelle von Toluol p-Xylol eingesetzt wird, aus dem Reaktionsgemisch wird der p-Tolualdehyd, identifiziert durch Massenspektrophotometrie, mit einer Ausbeute von 75 % abgetrennt.

Beispiel 7

In einen 250-ml-Reaktor werden 10 g p-Äthylanisol, 0,0805 g Ferrosulfat-heptahydrat, 0,1538 g Cupriacetat, 35 ml entmineralisiertes Wasser und 8 ml Methanol eingefüllt. In das erhaltene Gemisch werden unter heftigem Rühren bei 80° C unter Stickstoff 42 g Natriumpersulfat, gelöst in 133 ml Wasser und 8 ml Methanol, eingetropft. 2 Stunden nach Abschluss der Zugabe ist die Reaktion vollständig. Nach Abtrennung der wässrigen Phase werden durch Destillation der organischen Phase 0,6 g p-Äthylanisol und mit einer Ausbeute von 80 % 8,28 g p-Methoxyacetophenon, identifiziert durch Vergleich mit einem reinen Muster, erhalten.

Beispiel 8

In einen 250-ml-Reaktor werden 10 g 3,4-Dimethoxytoluol, 0,0728 g Ferrosulfat-heptahydrat, 0,1426 g Cupriacetat, 50 ml entmineralisiertes Wasser und 8 ml Methanol eingefüllt. In das erhaltene Gemisch werden bei 60° C unter Stickstoff 37,52 g Natriumpersulfat, gelöst in 118,8 ml Wasser und 8 ml Methanol, eingetropft. 3 Stunden nach Abschluss der Zugabe ist die Reaktion vollständig. Nach Abtrennung der wässrigen Phase werden durch Destillation aus der organischen Phase 0,99 g 3,4-Dimethoxytoluol und mit einer Ausbeute von 60 % 5,83 g Veratraldehyd, identifiziert durch Vergleich mit einem reinen Muster, erhalten.

Beispiel 9

50 g Anisalkohol, 0,3892 g Ferrosulfat-heptahydrat, 0,7783 g Cupriacetat, 100 ml entmineralisiertes Wasser und 40 ml Methanol werden in einen Reaktor eingefüllt. In das erhaltene Gemisch werden bei 80° C unter heftigem Rühren und unter Stickstoff 103,4 g Natriumpersulfat, gelöst in 335 ml Wasser, eingetropft. 2 Stunden nach Abschluss der Zugabe ist die Reaktion vollständig. Das Reaktionsgemisch wird mit Äthyläther extrahiert, und nach Verdampfung des Lösungsmittels werden durch Destillation bei 100 mm Hg 0,8 g Anisalkohol und mit einer Ausbeute von 90,5 %, bezogen auf den reagierten Anisalkohol, 43,86 g p-Anisaldehyd erhalten.